

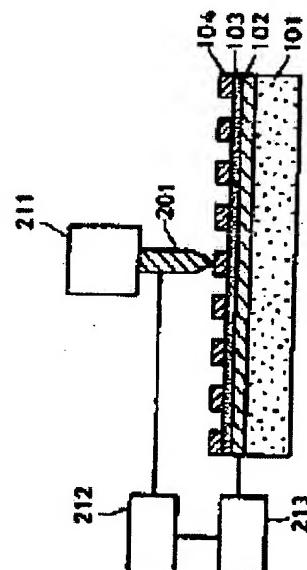
RECORDING MEDIUM, ITS MANUFACTURE AND INFORMATION PROCESSOR USING SAME

Patent number: JP4159636
Publication date: 1992-06-02
Inventor: YANAGISAWA YOSHIHIRO; others: 04
Applicant: CANON INC
Classification:
- International: G11B9/00
- european:
Application number: JP19900284367 19901024
Priority number(s):

Abstract of JP4159636

PURPOSE: To improve the light resistance of the recording parts of a recording medium and, further, improve a record density by a method wherein information is recorded electrically on the recording medium and reproduced electrically from the recording medium by a probe electrode through minute isolated electrodes.

CONSTITUTION: A recording medium which is used in an information processor which detects a current applied to an element by a probe electrode 201 has one or a plurality of minute isolated electrodes 104 having a size not larger than 100nm on its recording layer 103. A voltage is applied to the recording layer 103 by the probe electrode 201 through the minute isolated electrode 104 to process information. Thus, by recording information electrically on the recording medium and reproducing information electrically from the recording medium by the probe electrode through the minute isolated electrode 104, the recording layer 103 can be made of material having a light resistance and, further, by forming extremely minute electrodes, a record density can be improved.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

⑪ 公開特許公報 (A)

平4-159636

⑤Int.Cl.

G 11 B 9/00

識別記号

庁内整理番号

⑥公開 平成4年(1992)6月2日

9075-5D

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全9頁)

⑦発明の名称 記録媒体、その製造方法、及びそれを用いた情報処理装置

⑧特 願 平2-284367

⑨出 願 平2(1990)10月24日

⑩発明者 柳沢 芳浩	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑩発明者 松田 宏	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑩発明者 河出 一佐哲	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑩発明者 武田 俊彦	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑩発明者 江口 健	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑪出願人 キヤノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑫代理人 弁理士 豊田 善雄	外1名	

明細書

装置。

1. 発明の名称

記録媒体、その製造方法、及びそれを
用いた情報処理装置

2. 特許請求の範囲

(1) プローブ電極により素子に流れる電流を検出する情報処理装置に使用する記録媒体であって、係る記録媒体の構成が、前記プローブ電極と対向配置した基板電極上に電気メモリー効果を有する記録層を有し、該記録層上に導電性材料からなる1個或いは複数個の微小孤立電極を設けた構成であり、係る微小孤立電極の大きさが、100nm以下であることを特徴とする記録媒体。

(2) 微小孤立電極が、プローブ電極と基板電極間に電圧を印加することによって予め電子供与性を与えた記録層上の場所にCVD法を使用して選択的に形成されることを特徴とする請求項(1)記載の記録媒体の製造方法。

(3) 請求項(1)記載の記録媒体を有する情報処理

(4) CVD法の使用において、電子供与性を有する面が、CVD法の原料ガスの分解温度以上でかつ、450°C以下に保たれることを特徴とする請求項(2)記載の記録媒体製造方法。

(5) CVD法の使用において、原料ガスがアルキルアルミニウムハイドライドであることを特徴とする請求項(2)記載の記録媒体製造方法。

(6) アルキルアルミニウムハイドライドがシメチルアルミニウムハイドライドであることを特徴とする請求項(5)記載の記録媒体製造方法。

(7) アルキルアルミニウムハイドライドがモノメチルアルミニウムハイドライドであることを特徴とする請求項(5)記載の記録媒体製造方法。

(8) 記録層を、LB法を用い、有機化合物の単分子膜、または該単分子膜を累積した累積膜で形成する事を特徴とする請求項(1)記載の記録媒体。

(9) 有機化合物が、分子中にπ電子単位を持つ群と、ο電子単位を持つ群とを有することを特徴と

する請求項(8)記載の記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はプローブ電極によって情報処理を行う情報処理装置における記録媒体、その製造方法、及びそれを用いた情報処理装置に関し、更に詳しくは、基板電極上に、電気メモリー効果を有する記録層とその記録層上に微小孤立電極を設けた記録媒体、その製造方法、及びそれを用いた情報処理装置に関する。

[従来の技術]

近年、メモリー素子の用途はコンピュータ及びその関連機器、ビデオディスク、ディジタルオーディオディスク等のエレクトロニクス産業の中核をなすものであり、その開発も活発に進んでいる。メモリー素子に要求される性能は一般的には

- (1) メモリー容量が大きい
- (2) 記録・再生の応答速度が速い
- (3) 安定性に優れている
- (4) エラーレートが小さい

(5) 消費電力が少ない

(6) 生産性が高く、価格が安い

等が挙げられる。

従来までは磁性体や半導体を素材とした磁気メモリー、半導体メモリーが主流であったが、近年レーザー技術の進展に伴い、有機色素、フォトポリマーなどの有機薄膜を用いた安価で高密度な光メモリー素子などが登場してきた。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら有機薄膜を記録層として用いた光メモリーの場合、有機材料を用いているため非常に安価となり、また、記録・再生にレーザー光を用いてるので高密度にはなるが、光（特に紫外線）に反応する材料を記録層として用いているため、特に耐光性に劣り、安定性に問題があった。また、耐光性を向上させるために、有機材料自身に紫外線吸収剤を混ぜたり、或は、紫外線吸収フィルムで記録層をカバーするという方法などをとるが、この場合、逆に光に対する反応性が悪くなるため、記録感度が劣ってしまい、例えば、通

常と同じ記録パワーで書き込み再生を行うとエラーレートが大きくなってしまうという問題点があった。即ち、光を用いて記録・再生をする様な光メモリーの場合、その特性上、どうしても耐光性つまり安定性が悪い、或いは、エラーレートが悪くなるという問題点があった。

さらに、光メモリーの場合、光を用いて記録・再生を行うために、原理的に1 bitの大きさが $1 \mu m$ 程度の記録密度が限界であった。

[課題を解決するための手段及び作用]

以上示した問題点に鑑み、鋭意研究の結果、我々は、以下の発明に至った。すなわち本発明は、プローブ電極により素子に流れる電流を検出する情報処理装置に使用する記録媒体、その製造方法、及びそれを用いた情報処理装置であって、係る記録媒体が、前記プローブ電極と対向配置した基板電極上に電気メモリー効果を有する記録層を有し、該記録層上に導電性材料からなる1個或いは複数個の微小孤立電極を設けた構成であり、係る微小孤立電極が形成される前に、プローブ電

極と基板電極間に電圧を印加することによって予め電子供与性を与えられた記録層上の場所に微小孤立電極をCVD法を使用して選択的に形成することを特徴とする記録媒体、その製造方法、及びそれを用いた情報処理装置を提供するものである。

ここで、第1図に本発明の記録媒体の製造方法の一例を簡単に示す。まず、基板101上に基板電極102となる導電性材料の薄膜を形成し（第1図(a)）、係る基板電極102上に電気メモリー効果を有する記録層103を形成する（第1図(b)）。次に、プローブ電極201と基板電極102間に電圧を加え、記録層103の一部に電子供与性を付与する（第1図(c)）。その後、係る基板にCVD法を用いて、電子供与性が付与された部分に対して、導電性材料を堆積させて微小孤立電極104を形成し、記録媒体とした（第1図(d)）。また、第1図(e)は、記録媒体を上から見た図である。

本発明で用いる記録層103は、記録層103

に垂直な方向にプローブ電極201から直接電流を流すか、或いは、微小孤立電極104を通して電流を流すことによりそれぞれ従来公知の非線形電流電圧特性を発現することができる。

本発明においては、係る記録層103にプローブ電極から直接電流を流すことによって電子供与性を付与できる効果を利用し、係る電子供与性を有する部分に、CVD法によって導電性材料を堆積して、微小孤立電極104を形成している。このプローブ電極201を利用した記録層103への電子供与性の付与は、その効果を与える記録層103上の大きさを最小3nm程度と極めて小さくできるため、記録ピットを極めて微小にでき、記録密度として光記録を上回る高密度記録に対応することができる。また、電子供与性を付与する場所を描画することによって、大きさ3nm以上の任意の形・大きさの微小孤立電極が形成できる。

本発明における記録層103の形成に関しては、具体的には蒸着法やクラスターイオンビーム

法等の適用も可能であるが、制御性、容易性そして再現性から公知の従来技術の中ではLB法が極めて好適である。

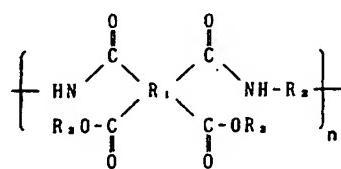
このLB法によれば、1分子中に疎水性部位と親水性部位とを有する有機化合物の単分子膜またはその累積膜を基板上に容易に形成することができ、分子オーダーの厚みを有し、かつ大面積にわたって均一、均質な有機超薄膜を安定に供給することができる。

一般に有機材料の殆どは絶縁性もしくは半絶縁性を示すが、本発明に好適な耐熱性及び耐光性に優れた有機材料は次の高分子である。

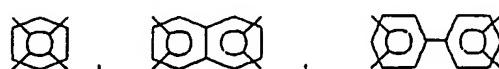
例えばポリアミック酸、ポリアミック酸塩、ポリアミック酸エステルを環化して得られるポリイミドであり、一般式(1)で表される繰り返し単位を有する重量平均分子量2万~300万のものを環化しイミド化したものである。

(以下余白)

一般式(1)

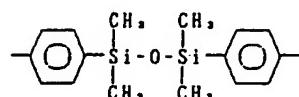
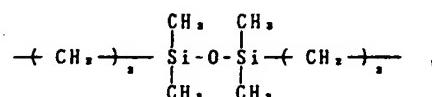
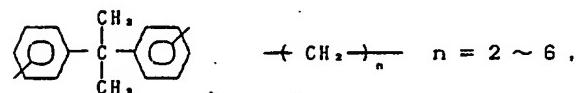
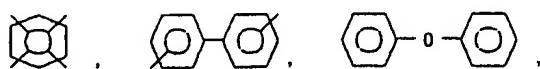


式中R₁は少くとも6ケの炭素を含有する4価の基であり、具体的例としては例えば



などが挙げられる。

またR₂は少くとも2ケの炭素を含有する2価の基であり、具体的例としては例えば



などが挙げられる。

またR₂は少くとも6ケの炭素を有する1価の基であるか、あるいは少くとも6ケの炭素を有する4級アンモニウム塩であり、一般式(2)で示された構造のものである。

一般式(2)



$$l = 5 \sim 21$$

$$X = -\text{O}-, -\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2, -\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$$

記録層103のメモリースイッチング特性は数Å～数1000Åの層厚のものに発現されているが、本発明における記録層103としては数Å～1000Åの範囲の層厚のものがよく、最も好ましくは数Å～500Åの層厚をもつものが良い。またLB法で累積膜を形成して記録層103とする場合、その積層数は1～数10程度が好ましい。以上の层数、層厚において、メモリー特性上好ましい抵抗値としては、OFF状態に於て数MΩ以上が望ましい。

また、本発明に係る記録媒体の基板101の材料としては、金属、ガラス、セラミックス材料等、耐熱性、耐溶剤性に優れていれば、いずれの材料でもよい。

上記の如き基板は任意の形状でよく、平板状であるのが好ましいが、平板に何ら限定されない。すなわち前記成膜法(LB法)においては、基板の表面がいかなる形状であってもその形状通りに膜を形成し得る利点を有するからである。

本発明で用いる記録媒体の微小孤立電極104

の材料は、高い導電性を有するものであればよく、例えばAu, Pt, Ag, Pd, Al, In, Sn, Pb, Wなどの金属やこれらの合金、さらにはグラファイトやシリサイド、またさらにはITO等の導電性酸化物を始めとして数多くの材料が挙げられ、これらの本発明への応用が考えられる。かかる材料を用いた微小孤立電極104の形成は局所的に金属の堆積が可能なCVD法で行なわれる。

CVD法によって微小孤立電極104を形成する際記録層103の電子供与性を有する面をCVD法の原料ガスの分解温度以上450℃以下に保つことが好ましい。また原料ガスとしては有機金属ガスであれば特に限定されないが、アルキルアルミニウムハイドライド、特にジメチルアルミニウムハイドライド、モノメチルアルミニウムハイドライドが好適である。

また、かかる微小孤立電極104の電極形状についても、角型、丸型などが考えられるが、これに限定することなくプローブ電極201による、

記録層103への直接の電子供与性付与の領域を選べば所望の形状にすることができる。さらに、かかる微小孤立電極104の大きさについても、種々の大きさを取ることができるが、記録密度の点から鑑みて、なるべく小さいものが好ましく、例えば1μm以下、好ましくは光メモリー以上の高密度となる数10nmあるいは、記録層自身が分子メモリーとして利用できるため分子の大きさ程度まで電極の大きさを小さくしても構わない。

一方、本発明で用いられる基板電極102の材料も高い導電性を有するものであればよく、例えばAu, Pt, Ag, Pd, Al, In, Sn, Pb, Wなどの金属やこれらの合金、さらにはグラファイトやシリサイド、またさらにはITOなどの導電性酸化物を始めとして数多くの材料が挙げられ、これらの本発明への適用が考えられる。かかる材料を用いた電極形成法としても従来公知の薄膜技術で十分である。但し、基板上に直接形成される電極材料は表面がLB膜形成の際、絶縁性の酸化物をつくりない導電性材料、例えば貴金

属やITOなどの酸化物導電体を用いることが望ましい。

また、プローブ電極201の材料は、導電性を示して記録媒体の微小孤立電極104を通して記録層に電圧を印加することができれば何を用いてもよく、例えばPt, Pt-Ir, W, Au, Ag等が挙げられる。プローブ電極201の先端は、微小孤立電極104の大きさに合わせてできるだけ尖らせる必要がある。本発明では、針状の導電性材料を電界研磨法を用い先端形状を制御して、プローブ電極201を作製しているが、プローブ電極201の作製方法及び形状は何らこれに限定するものではない。

以上述べてきた材料及び成膜方法を用いて第4図に示したMIM構造の素子を作製したとき、第5図と第6図に示すような電流電圧特性を示すメモリースイッチング素子が得られ、2つの状態(ON状態とOFF状態)がそれぞれメモリ性を有することがすでに見い出されている。

第2図は本発明の記録媒体に情報処理を行うた

めの装置の略図である。第2図中、201は記録媒体に電圧を印加するためのプローブ電極であり、このプローブ電極201から微小孤立電極104を通して記録層103に電圧を印加することによって情報処理を行う。211はXYZ方向移動制御機構であり、これにより任意の位置の微小孤立電極104へプローブ電極201の位置を移動して情報処理を行える。また、212はパルス電源、213は信号読み取り器であり、パルス電源212により記録媒体に電圧を印加して記録を行ったり、信号読み取り器により記録媒体に流れる電流を検知して再生を行っている。

以上述べたように本発明の主な特徴は、①記録媒体にプローブ電極から微小孤立電極を通して電気的に記録及び再生を行う方式を取るため、記録層自身に光メモリー媒体では使用できない耐光性を持った材料を使用することができ、なおかつ、記録部位が微小孤立電極におおわれて保護されているため耐光性・安定性に優れた記録媒体を提供すること、及び、②従来の光メモリーでは得られ

ない極めて微小な孤立電極形成のために、プローブ電極を用いて直接記録層に記録した部分が極めて小面積であることと係る記録点が電子供与性を有することに着目し、さらにCVD法を用いれば、係る微小な記録点にのみ金属の堆積が可能になることを利用し、記録媒体を提供すること、である。

[実施例]

以下、本発明を実施例に従って説明する。

実施例1

第1図に示した順序で記録媒体を作製した。

先ず、光学研磨したガラス基板（基板101）を中性洗剤およびトリクロレンを用いて洗浄した後、下引き層としてCrを真空蒸着（抵抗加熱）法により厚さ50Å堆積させ、更にAuを同法により400Å蒸着し、基板電極102を形成した。

次に、L.B法を用いてポリイミド単分子膜の4層累積膜を形成し、記録層103とした。

以下ポリイミド単分子累積膜の作製方法の詳細

を記す。

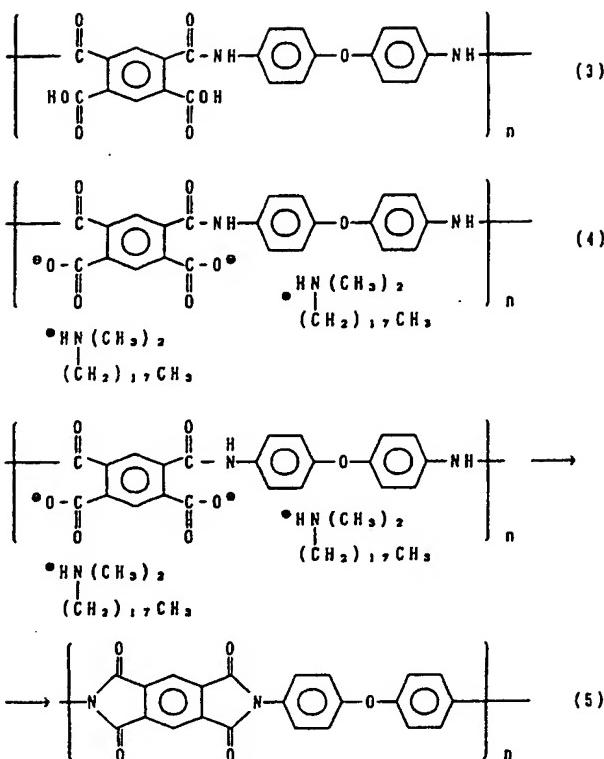
(3) 式に示すポリアミック酸をN,N-ジメチルアセトアミド溶媒に溶解させた（単量体換算濃度 $1 \times 10^{-3} M$ ）後、別途調製したN,N-ジメチルオクタデシルアミンの同溶媒による $1 \times 10^{-3} M$ 溶液を1:2(V/V)に混合して(4)式に示すポリアミック酸オクタデシルアミン塩溶液を調製した。

かかる溶液を水温20℃の純水から成る水相上に展開し、水面上に単分子膜を形成した。溶媒除去後、表面圧を25mN/mにまで高めた。表面圧を一定に保ちながら、上述基板電極102付き基板101を水面を横切る方向に速度5mm/minで静かに浸漬した後、続いて5mm/minで静かに引き上げて2層のY型単分子累積膜を作製した。かかる操作を繰り返し、4層のポリアミック酸オクタデシルアミン塩の単分子累積膜を形成した。

次に、かかる基板を300℃で10分間の熱処理を行い、ポリアミック酸オクタデシルアミン塩

をイミド化し(式(5))、ポリイミド単分子累積膜を得た。

(以下余白)



102との距離(Z)を調整した。その後、XYZ方向移動制御機構211を制御してプローブ電極201と記録層103表面までの距離を換えていくと、第3図(a)に示すような電流特性が得られた。なお、プローブ電流及び、プローブ電圧を変化させることでプローブ電極201と記録層103表面との距離Zを調整することができるが、距離Zを適当な値で一定に保持するためには、プローブ電流I_pが $10^{-11}A \geq I_p \geq 10^{-10}A$ 、好適には $10^{-10}A \geq I_p \geq 10^{-9}A$ になるようにプローブ電圧を調整する必要がある。ここではプローブ電圧を0.5Vとし、プローブ電流I_pを $10^{-9}A$ (第3図(a)のb領域に相当する。)に設定して、プローブ電極201と記録層103表面との距離を制御した。次にこの距離Zを一定に保ちながら、プローブ電極201を保持した。

次に、プローブ電極201を走査して10nmピッチで情報の記録を行った。かかる情報の記録は、第3図(b)と同様な波形を有するしきい値

以上の様な方法により作成した記録層103に、第2図に示した情報処理装置を用いて情報の記録すなわち、記録層103上に電子供与性を有する部分を作成した。ただし、プローブ電極201として電界研磨法によって作成した白金／ロジウム製のプローブ電極201を用いた。このプローブ電極201は、直接、記録層103に対して記録を行うために用いることができる。プローブ電極201と記録層103の距離(Z)は、サーボ回路(不図示)からXYZ方向移動制御機構211に適度な電圧を与えることにより制御し、さらにこの機能を保持したまま、プローブ電極201が面内(X, Y)方向にも移動制御できるようにXYZ方向移動制御機構211によつて制御している。

前述した記録層103を持つ記録媒体を情報処理装置にセットした。次に、記録媒体の基板電極102に対してプローブ電極201に-1.0Vの電圧を印加し、記録層103に流れる電流をモニターしながらプローブ電極201と基板電極

電圧 V_{pn} 以上(パルス電圧 $V_{pn} = -1.5V$)を印加して、ON状態を書き込んだ。なお、パルス電圧を印加する際は、サーボ回路の出力電圧を一定にして行った。

最後に、係る基板上の電子供与性を付与された場所に以下の条件で、CVD法によりAlを3.0nm堆積させて、微小孤立電極104を形成し、記録媒体とした。

反応室真空度: 1×10^{-9}

原料ガス: ジメチルアルミニウムハイドライド

キャリアガス: H₂

全圧力: 1.5 Torr

基板温度: 300°C

原料ガス分圧: 1.5×10^{-4} Torr

以上のような手順で作成した記録媒体に対して、第2図に示した情報処理装置を用いて、記録・再生・消去の実験を行った。

まず、第2図に示した情報処理装置のSTMとしての機能を利用して、記録媒体の微小孤立電極104の確認を行ったところ10nmピッチで大

きさが 3 nm の微小孤立電極 104 が形成されていることが確認された。次に基板電極 102 と微小孤立電極 104 との間に電圧が印加できるようプローブ電極 201 の位置を XYZ 方向移動制御機構 211 によって調整した。次にプローブ電極 201 から微小孤立電極 104 と基板電極 102 との間に電気メモリー効果を生じるしきい値電圧を越えていない電圧である 1.5 V の読み取り用電圧を印加して電流値を測定したところ、0.7 mA 程度の電流が流れ ON 状態を示した。次に、パルス電源 212 により、OFF 状態を生じるしきい値電圧 V_{th-off} 以上の電圧であるピーク電圧 5 V、パルス幅 $1 \mu\text{sec}$ の三角波パルス電圧を印加した後、再び 1.5 V の電圧を電極間に印加して電流を測定したところサブ μA オーダーの電流が流れ、OFF 状態となつたことを示した。

次に、OFF 状態から ON 状態へ変化するしきい値電圧 V_{th-on} 以上の波高値を持つ三角波パルス電圧を印加した後、再び 1.5 V を印加したと

ころ、この時の電流値は 0.7 mA 程度で ON 状態に戻ることが確認された。

また、ON 状態及び OFF 状態の両状態とも、少なくとも 3 ヶ月もの長期保存が可能であった。

次に、プローブ電極 201 の位置を XYZ 方向移動制御機構 211 によって、上記とは別の多数個の微小孤立電極 104 に移動して、先ほどと同様の記録・再生・消去の実験を行ったところ、どの微小孤立電極 104 においても、記録・再生・消去について、上記と同様の結果が得られ、本発明の記録媒体が、有効であることが確認された。すなわち、本発明の記録媒体製造方法によれば、1 bit を約 10 nm 角の大きさにでき、光メモリー以上の高密度記録媒体を提供できることが分かった。

実施例 2

実施例 1 における、A & の堆積において、キャリアガスに Ar を用いて堆積を行った以外は、実施例 1 と同様の手順で作成した記録媒体について、記録・再生・消去の実験を行ったところ実施

例 1 と同様の良好な結果が得られた。

実施例 3

実施例 1 に示した A & の堆積において、原料ガスとして、モノメチルアルミニウムハイドライドを用い、全圧力を 1.5 Torr、原料ガス分圧を 5×10^{-4} Torr と設定して堆積を行った以外は、実施例 1 と同様の手順で作成した記録媒体について、記録・再生・消去実験を行ったところ実施例 1 と同様の良好な結果が得られた。

実施例 4

実施例 1 に示した A & の堆積において、全圧力を 0.3 Torr、原料ガス分圧を 3×10^{-4} Torr と設定して A & の堆積を行った以外は、実施例 1 と同様の手順で作成した記録媒体について、記録・再生・消去実験を行ったところ実施例 1 と同様の良好な結果が得られた。

実施例 5

実施例 1 に対して、プローブ電極を掃引する事により記録層上への電子供与性を付与する面積を 0.1 μm 角に形成し、そのピッチを 0.2 μm

で形成した以外は実施例 1 と同様の素子を作成し、記録・再生・消去実験を行ったところ実施例 1 と同様の良好な結果が得られた。

[発明の効果]

以上説明したように本発明によれば、下記の効果があげられる。

(1) プローブ電極を用いた直接の記録層への電子供与性の付与が極めて 3 nm の大きさである小面積にできることと、さらには、係る電子供与性を付与する部分の面積・形状を 3 nm のスポットを描画することによって任意に選べることに着目し、さらに、CVD 法を用いれば、係る電子供与性を有する部分にのみ金属の堆積が可能になることを利用した結果、極めて微小な孤立電極形成ができ、光記録に比べて記録密度が向上した。

(2) 光記録に比べて、安定性、特に耐光性に優れる記録媒体を提供できた。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の記録媒体の製造工程図である。

第2図は、STMを応用した情報処理装置の構成例である。

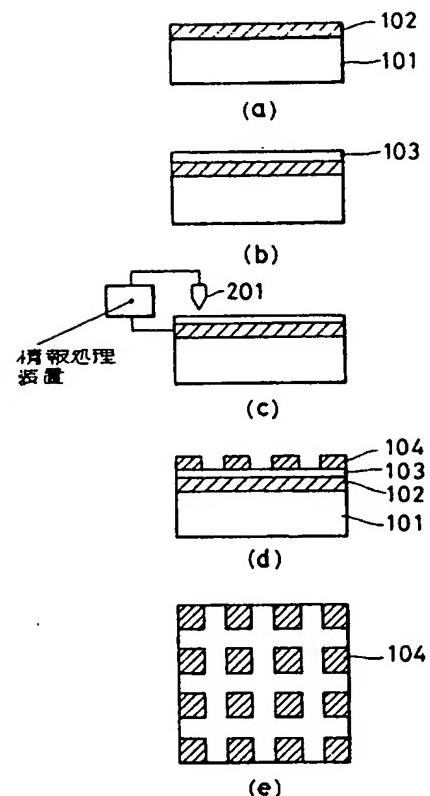
第3図(a)は、微小電極を形成する前の、基板電極とプローブ電極間に1Vの電圧をかけた場合のプローブ電極と記録層表面の距離に対する電流値である。

第3図(b)は、微小電極を形成する前の、ON状態を発現させる電圧波形である。

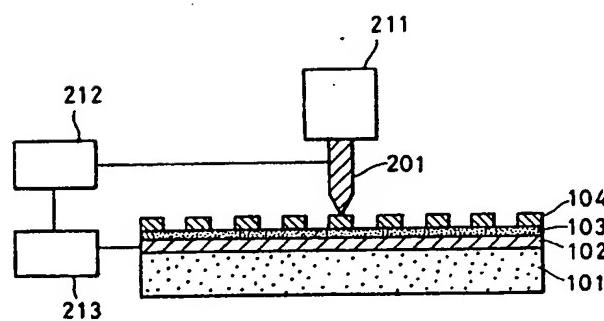
第4図は、MIM素子の構成略図で、第5図と第6図は第4図の素子で得られる電気的特性を示す特性図である。

101…基板、 102…基板電極、
103…記録層、 104…微小孤立電極、
201…プローブ電極

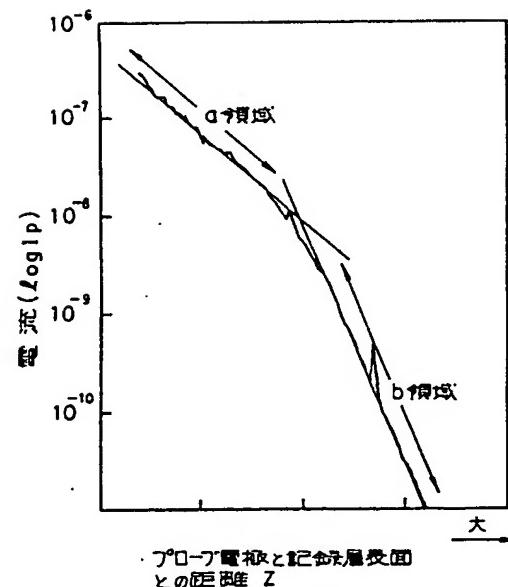
出願人 キヤノン株式会社
代理人 豊田善雄
〃 渡辺敬介



第1図

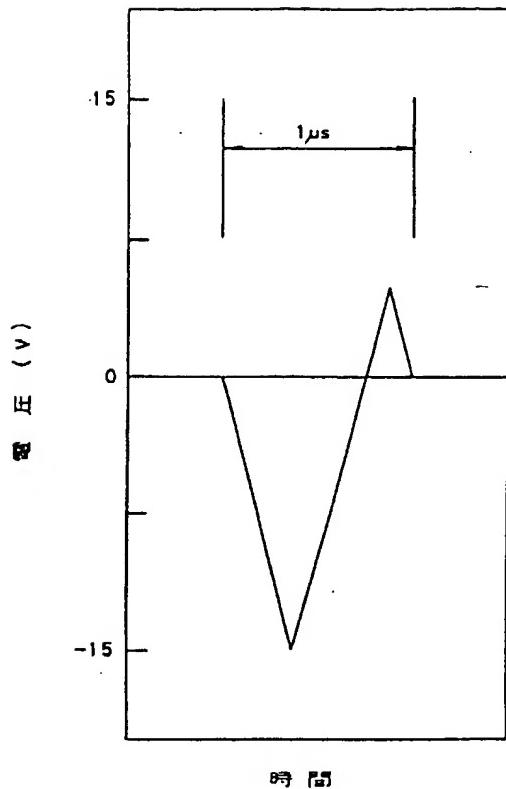


第2図

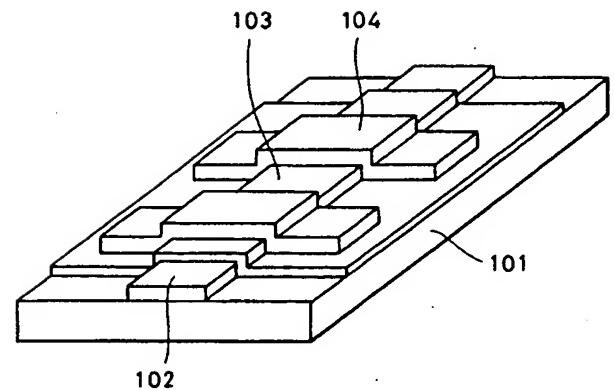


プローブ電極と記録層表面
との距離 Z

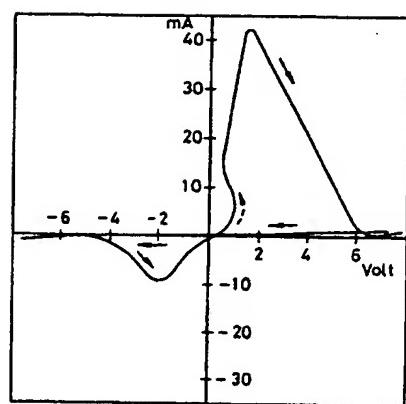
第3図 (a)



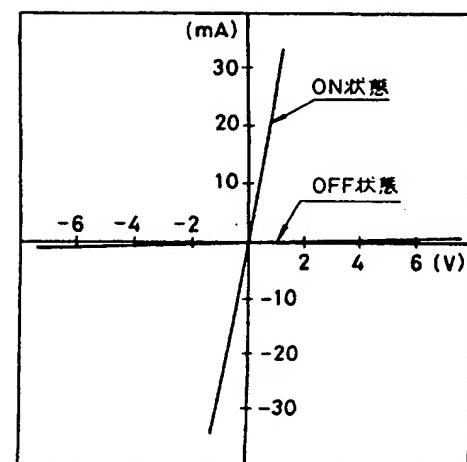
第 3 図 (b)



第 4 図



第 5 図



第 6 図